

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **09-047790**

(43)Date of publication of application : **18.02.1997**

(51)Int.Cl. **C02F 9/00**

C02F 9/00

C02F 1/58

(21)Application number : **07-219765**

(71)Applicant : **CHIYODA CORP**

(22)Date of filing : **04.08.1995**

(72)Inventor : **KAWAMURA KAZUSHIGE
ISHIGE AKITO
TAKEDA MASARU**

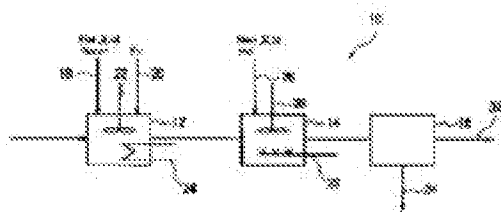
(54) TREATMENT OF WASTE STACK GAS DESULFURIZATION EFFLUENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To remove an oxidizing material and selenium from a waste stack gas desulfurization effluent in one process by bringing at least one kind of metal selected from Fe, Mn, Ni and Cu into contact with the effluent to remove the oxidizing material and selenium in the effluent.

SOLUTION: The device 10 is formed with a reaction tank 12 wherein an introduced waste stack gas desulfurization effluent is allowed to react with at least one kind of metal selected from Fe, Mn, Ni and Cu or the metal compds., a pH regulating tank 14 and a settling tank 16. The effluent is introduced into the reaction tank 12, the pH is regulated, and ferrous chloride, e.g. powdery, is added to the effluent. The oxidizing material in the effluent is reduced by the ferrous chloride, and sulfur peroxide, for example, is converted into sulfate ion. The pH of the effluent

is then regulated in the tank 14 to form iron hydroxide, and the effluent is introduced into the setting tank 16 to settle the iron hydroxide. The selenium is entrained by the iron hydroxide, coprecipitated and separated from the effluent.



* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to the disposal method of flue gas desulfurization drain which removes an oxidizing substance and selenium (Se) from flue gas desulfurization drain efficiently simultaneously, concerning the disposal method of flue gas desulfurization drain.

[0002]

[Description of the Prior Art]In order to remove sulfur oxides, such as sulfurous acid gas, from exhaust gas, gas-liquid contact of exhaust gas and the lean solution is carried out, and the wet method of exhaust gas desulfurization which removes a sulfur oxide is used abundantly. A wet flue gas desulfurization process has a method to which gas-liquid contact of the exhaust gas is introduced and carried out into the lean solution which provided reaction vessels, such as a jet bubbling reaction tank, and was accommodated in the reaction vessel when divided roughly, and a method to which the spray of the lean solution is carried out, and gas-liquid contact is carried out into the exhaust gas which provides a spray type absorption tower and is introduced into an absorption tower. In addition, there is also the method of carrying out gas-liquid contact using a packed column. Provided the dust-removing tower upstream of the reaction vessel or the absorption tower (henceforth a reaction vessel etc.), in the conventional wet flue gas desulfurization process, before introducing into a reaction vessel etc., 2 tower type which contacts exhaust gas and cooling fluid with a dust-removing tower, and performs cooling and dust removing of exhaust gas beforehand was adopted, but. What is called a soot hybrid model stack gas desulfurization facility of the single bed type that omitted the dust-removing tower is also used abundantly as a result of improvement in performances, such as a reaction vessel in recent years. Although the oxidation tower was established in the latter parts, such as a reaction vessel, and oxidation treatment was performed in the conventional wet flue gas desulfurization process there, the method which oxidizes by a reaction vessel etc. is common now.

[0003]The lean solution used is the liquid which made the absorbent which fixes a sulfur oxide dissolved and/or suspended in water, and, generally uses the slurry form solution which made the absorbent of a lime compound system, for example, limestone, dissolved and/or suspended in water. carrying out gas-liquid contact of the sulfur oxide in exhaust gas to the lean solution by which the spray was carried out in the lean solution accommodated in reaction vessels, such as a jet bubbling reaction tank, or the spray type absorption tower -- a lean solution -- chemical absorption -- and/or, physical absorption is carried out, and it reacts to water, oxygen, and limestone, it becomes gypsum fibrosum, and is removed from exhaust gas. The produced gypsum fibrosum serves as particles, and crystallization of it is carried out and it floats in a lean solution.

[0004]The slurry which contains thickly the gypsum fibrosum which carried out crystallization is sent by the gypsum-fibrosum decollator, and gypsum fibrosum is separated there. Drawing 3 is a typical flow plan of the conventional gypsum-fibrosum decollator 1. In the conventional gypsum-fibrosum decollator 1, as shown in drawing 3, it is discharged with the drainage pump 4 from partes basilaris ossis occipitalis of 2, such as a reaction vessel, the liquid is sent by a solid-liquid separator or the gypsum-fibrosum dehydrator 6, and gypsum fibrosum is separated from slurry there. Subsequently, after limestone powder is added, a reaction vessel etc. are returned to 2 as absorbent slurry, gas-liquid contact of some mother liquors is again carried out to exhaust gas, and some mother liquors are sent to the waste water treatment equipment 8 as flue gas desulfurization drain, and after purifying treatment is carried out, it is discharged to a river etc. The waste water treatment equipment 8 which carries out purifying treatment says the device which purifies flue gas desulfurization drain to such an extent that it can discharge treated waste water to a river etc. Waste water treatment equipment may be a device attached to a wet stack gas desulfurization facility, and may be public waste water treatment equipment.

[0005]By the way, in the waste water treatment equipment which performs adsorption treatment and/or biological waste treatment to the flue gas desulfurization drain sent from a wet stack gas desulfurization facility these days, and processes flue gas desulfurization drain to predetermined water quality, The fact that degradation of the performance advances quickly and rapidly beyond anticipation is made an issue of, and it turned out that the cause is in the water quality of the flue gas desulfurization drain sent from a wet stack gas desulfurization facility. Here, adsorption treatment is a concept including not only the adsorption by adsorbent but the ion exchange treatment by ion-exchange resin, and biological waste treatment is carrying out waste water treatment biologically using a nitrifying bacterium, denitrifying bacteria, etc. With the problem, growth of the nitrifying bacterium and denitrifying bacteria which are used, for example by the denitrification process of flue gas desulfurization drain is checked, Therefore, it is that the nitrogen volume of the treated water discharged from waste water treatment equipment is increasing, and is that degradation of the organic matter adsorption resin currently used as

adsorbent to which COD in flue gas desulfurization drain is made to stick is unexpectedly quick. A phenomenon with the same said of the resin from which boron and fluoride are removed happens.

[0006]This invention persons traced that it mainly had the cause that the concentration of the oxidizing substance contained in the flue gas desulfurization drain discharged from a wet stack gas desulfurization facility is high, as a result of inquiring about the degradation of the waste water treatment equipment mentioned above. Here, an oxidizing substance means the substance which has the oxidation ability contained in flue gas desulfurization drain, and sulfur peroxide, for example, $S_2O_8^{2-}$ is also contained in it. An oxidizing substance is JIS K0102. It is an ingredient made in fixed quantity in the chlorine reduced property by colorimetry when it is operated according to it except having lengthened coloring time in the diethyl- P-phenylenediamine colorimetric assay method of a waste-industrial-waters test method and is in the stable developing state. Hereafter, this method is called DPD method. Only a sulfur peroxide can also be quantified among oxidizing substances by using ion chromatography, for example.

[0007]In flue gas desulfurization drain, a small amount of selenium (it calls by Se and the symbol of element hereafter) is contained. A little selenium compounds contained in exhaust gas carry out gas-liquid contact of it to a lean solution with a wet stack gas desulfurization facility, it is suspended to a lean solution, and it dissolves in a lean solution as Se compounds, such as selenic acid and selenious acid, it is contained in flue gas desulfurization drain, and the part flows out. With a rise of concern of an environmental problem, it is requested that the outflow of Se should be prevented certainly, the emission standard of Se is set up, and it is expected that it will continue to become severe.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]By the way, the method of removing Se from the method of removing an oxidizing substance from flue gas desulfurization drain and flue gas desulfurization drain is developed from the former, respectively, and is proposed. However, the conventional method is a method of processing flue gas desulfurization drain individually, respectively, and removing an oxidizing substance or Se. Therefore, when it was going to remove an oxidizing substance and the both sides of Se from flue gas desulfurization drain with the application of the conventional method, the treatment process became complicated, and operation became complicated, and there was a problem said that an installation cost and a running cost increase.

[0009]Then, the purpose of this invention is to provide how an oxidizing substance and the both sides of selenium (Se) are removable from flue gas desulfurization drain in one process.

[0010]

[Means for Solving the Problem]This invention persons find out that an oxidizing substance and Se can be doubled and removed under specific conditions, and came to complete this

invention method so that the example 1 of an experiment which is a process of the various experiments for developing a disposal method of flue gas desulfurization drain, and is shown below may explain. With this Description, irrespective of a wet type or dry type, a soot mixing type, a soot separation type, or a simultaneous oxidation method, it is discharged from a stack gas desulfurization facility, and flue gas desulfurization drain is waste water treatment equipment (waste water treatment equipment). A device formed as some wet stack gas desulfurization facilities may be used, and a device formed independently may be sufficient as a wet stack gas desulfurization facility. Water is returned and wastewater processed there is said. If it says, flue gas desulfurization drain will be a concept including all the wastewater discharged from a stack gas desulfurization facility, For example, wastewater which discharged a lean solution including output which fixed sulfurous acid gas, such as sulfurous-acid-gas desulfurization agents, such as wastewater of the same presentation as a lean solution, i.e., limestone etc., and gypsum fibrosum, It is a concept also containing wastewater discharged from a mother liquor and also a dust-removing tower after carrying out solid liquid separation of the lean solution, a mother liquor after carrying out solid liquid separation of the wastewater, and wastewater and various wash water at the time of a periodic check drained periodically. Therefore, flue gas desulfurization drain may contain sulfurous acid and a desulfurization auxiliary agent.

[0011]Weight of 440g prepared iron of 99% of spherical purity of a diameter of 12-3 mm of examples of an experiment, it filled up with a gestalt of the fixed bed with a bulk of 100 cc, and a reaction vessel for an experiment was produced. It decided to let water flow to a reaction vessel for an experiment by using as raw water flue gas desulfurization drain obtained by processing coal-fired exhaust gas as it is also with a soot hybrid model wet stack gas desulfurization facility which uses limestone as an absorbent. Oxidizing substance concentration of raw water which oxidizing substance concentration and Se concentration of raw water changed with operating conditions of a wet stack gas desulfurization facility of a raw water extraction stage, and was used for this experiment was 15 - 18 mg-cl/L - raw water (chlorine reduced property), and Se concentration was 0.6 mg/L. pH and temperature of raw water were 3.5 and 50degreeC, respectively. Subsequently, it let raw water flow to a reaction vessel with predetermined superficial velocity (SV (1/hr)) shown in drawing 1. In a place which was in a stationary state, oxidizing substance concentration and Se concentration in treated water of a reaction-vessel exit were measured, and an extraction ratio of an oxidizing substance and Se was computed, respectively. Then, it let water flow to a reaction vessel for an experiment with various superficial velocity, an extraction ratio of an oxidizing substance and Se was computed similarly, and the result was shown in drawing 1. Changing an extraction ratio of Se according to an operating condition of a stack gas desulfurization facility was checked.

[0012]Same reaction vessel for an experiment and raw water as the example 1 of example of experiment 2 experiment are used, and it is SV 6 it was set as [1/Hr], and experimented by having boiled and adjusted various pH of raw water, and a result of Table 1 was

obtained.

[Table 1]

pH	除去率 (%)	
	酸化性物質	Se
2	100	43
5	100	54
8	94	53

[0013] From a result of the example 1 of an experiment to 40 [1/Hr] With the following superficial velocity, it has checked that an extraction ratio of an oxidizing substance and Se would be about 100% and not less than 35%, respectively, and an oxidizing substance and a high extraction ratio of Se could be acquired from a result of the example 2 of an experiment in the range with wide pH.

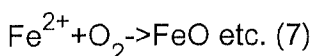
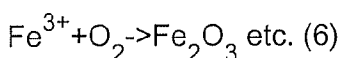
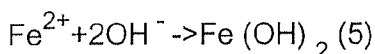
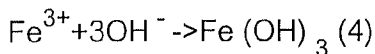
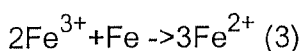
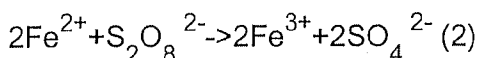
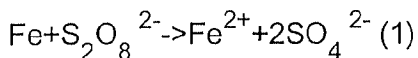
[0014] When it replaced with iron, metal of Mn, nickel, and Cu was used and a removal experiment of an oxidizing substance and Se was conducted on the same raw water as the example 1 of an experiment, the same result as the examples 1 and 2 of an experiment was obtained.

[0015] In order to attain the purpose of this invention based on the above-mentioned knowledge, a disposal method (henceforth the 1st shot down method) of flue gas desulfurization drain concerning this invention, It is the method of processing flue gas desulfurization drain discharged from a stack gas desulfurization facility from which a sulfur oxide in exhaust gas is removed, At least one kind of metal chosen from Fe, Mn, nickel, and Cu is contacted to flue gas desulfurization drain, and it is characterized by removing an oxidizing substance and selenium (Se) in flue gas desulfurization drain.

[0016] From the example 1 of an experiment, and the example 2 of an experiment, pel OKISONI sulfuric acid ($S_2O_8^{2-}$) is made into an example, and the mechanism of removal of the oxidizing substance by iron (Fe) and Se is explained. In practice, the main ingredients of an oxidizing substance are sulfur peroxides, such as pel OKISONI sulfuric acid. When the reaction shown in the following reaction formulae is parallel and advances intratemporally, by being returned to sulfate ion and $S_2O_8^{2-}$ disappearing, it accompanies to the sediment which consists of an iron compound generated from the ferrous metal, and Se precipitates, for example, it precipitates with the gestalt of coprecipitation, and is removed by this out of raw water. When Se of raw water converts into the gestalt of Se which precipitates easilier than a coprecipitation phenomenon etc., for example, selenious

acid, by the oxidation-reduction reaction of a ferrous metal, the extraction ratio of Se is improving. In pH 3.0 or more fields, returning an oxidizing substance according to (7) from a following formula (1), it converts into insoluble iron hydroxide or iron oxide etc., and Fe mainly precipitates.

[0017]



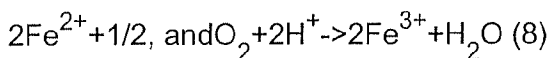
[0018]Se precipitates in the state of coprecipitation with the sediment which accompanies to the sediment which consists of an iron compound produced from the above reaction formula (4) according to (7), and precipitates, for example, consists of iron compounds, and is removed from flue gas desulfurization drain.

[0019]In pH 3.0 or less field, although a reaction mechanism is not clear, Fe reacts to $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ (oxidizing substance), an oxidizing substance is returned, and Fe oxidizes generating hydrogen, and is converted into insoluble iron oxide etc., and it is thought that it precipitates. Se precipitates in the state of coprecipitation with the sediment which accompanies to the sediment which consists of iron compounds, such as iron oxide then produced, and precipitates, for example, consists of iron compounds, and is presumed to be removed from flue gas desulfurization drain.

[0020]When removing Se, pH of flue gas desulfurization drain is suitably adjusted to 10 from 3. it is because it becomes large [contribution of a formula (5)] a formula [it] (4), so that Se removing effect accompanying the sediment generation by a formula (5) has pH smaller than the effect by a formula (4) at ten or more and pH is high, and the removing effect of Se falls substantially. Since condensation and the coprecipitation effect fall according to Fe^{3+} , the hydration state of Se, etc., the extraction ratio of Se tends to fall. When removing an oxidizing substance and Se and Fe is chosen from the above thing, the ranges or more of 3.0 are 3.0-10 desirable still more desirably about pH of flue gas desulfurization drain. Adjustment of pH may be performed in the process in which Fe is made to contact, and may be performed in front of the process.

[0021]By feeding gas containing oxygen, for example, air, into the flue gas desulfurization drain in contact with iron, generation of an iron compound and precipitate can be promoted

by a reaction as shown in a following reaction formula (8) and the reaction formula (3), (6), and (7), and the extraction ratio of Se can be raised by it.



As an introducing method of gas containing oxygen, the usual gas-liquid contact methods, such as a bubbling method and a spray method, are employable. In that case, it is desirable to adjust the introduction amount of gas containing oxygen with the redox status of flue gas desulfurization drain, for example, it measures the oxidation-reduction potential (DRP) of flue gas desulfurization drain, and the inflow of air is adjusted based on the measured value.

[0022]The oxidation-reduction reaction of an oxidizing substance advances by the same, other metal, for example, metal, such as Mn, Cu, and nickel, reaction as Fe. For example, when Mn is taken for an example, in $\text{Mn} + \text{S}_2\text{O}_8^{2-} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{SO}_4^{2-}$ $\text{Mn}^{2+} + \text{S}_2\text{O}_8^{2-} \rightarrow \text{Mn}^{4+} + 2\text{SO}_4^{2-}$ Cu. Although it becomes $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^{3+}$ and Cu^{3+} is unstable, Cu, Cu^+ , and Cu^{2+} can use it as a reducing agent, and in nickel, it becomes $\text{nickel}^+ \rightarrow \text{nickel}^{2+} \rightarrow \text{nickel}^{3+} \rightarrow \text{nickel}^{4+}$ and nickel, nickel^+ , nickel^{2+} , and nickel^{3+} can use it as a reducing agent.

[0023]The removal experiment of an oxidizing substance and Se was conducted like the example 1 of an experiment using the example 3 of an experiment and also the iron compound of a low valence, i.e., ferrous chloride, and the result shown in drawing 1 and the same result were obtained.

[0024]Based on the above-mentioned knowledge, the disposal method (henceforth the 2nd shot dawn method) of another flue gas desulfurization drain concerning this invention, It is the method of processing the flue gas desulfurization drain discharged from the stack gas desulfurization facility from which the sulfur oxide in exhaust gas is removed, It is characterized by contacting at least one kind of metallic compounds chosen as flue gas desulfurization drain from the compound of the low valence of Fe, Mn, nickel, and Cu, or mixing the solution or slurry of said metallic compounds, and removing the oxidizing substance and selenium (Se) in flue gas desulfurization drain.

[0025]Like the case of metal, 3.0 or more are desirable still more desirable, and the ranges of pH of flue gas desulfurization drain are 3.0-10. Adjustment of pH may be performed in the process in which flue gas desulfurization drain contacts metallic compounds, or the process in which the solution of metallic compounds and slurry are mixed, and may be performed in front of the process. The metallic compounds of a low valence are added to flue gas desulfurization drain so that it may become the regulation molar concentration of the 1000 times [twice to] as many ranges of Se concentration for removal of Se. On the other hand, the metallic compounds of a low valence are added to flue gas desulfurization drain so that it may become the regulation molar concentration of the 100 times [1 to] as many ranges of oxidizing substance concentration at the removal sake of an oxidizing

substance. Therefore, an excessive amount of metallic compounds of a low valence are added to flue gas desulfurization drain so that it may become the molar concentration which can remove an oxidizing substance and the both sides of Se actually.

[0026]The metallic compounds of a low valence mean the metallic compounds which it oxidizes and are converted into metallic compounds with a high valence on these Descriptions. When an iron compound is made into an example, ferric chloride (FeCl_2) is metallic compounds of a low valence. The examples of the compound of a low valence of the metal of Fe, Mn, nickel, and Cu are each oxide of Fe^{2+} , Mn^{2+} , nickel⁺, nickel²⁺, nickel³⁺, Cu^+ , and Cu^{2+} , hydroxide, a chloride, sulfate, carbonate, sulfate, etc.

[0027]The disposal method (the following and 3rd shot dawn method) of the flue gas desulfurization drain concerning this invention, It is the method of processing the flue gas desulfurization drain discharged from the stack gas desulfurization facility from which the sulfur oxide in exhaust gas is removed, Fe, Mn, nickel. And the 1st process of consisting of at least one of the processes of mixing the solution or slurry of the process which contacts at least one kind of metal or one kind of metallic compounds chosen from the group which consists of a compound of a low valence of the metal of Cu, and those metal to flue gas desulfurization drain, and said metallic compounds to flue gas desulfurization drain, pH of flue gas desulfurization drain is adjusted, or it has the 2nd process that feeds oxygen containing gas and makes a sediment generate, and is characterized by removing the oxidizing substance and selenium (Se) in flue gas desulfurization drain.

[0028]Especially in addition to an oxidizing substance, in this invention method, Se is removable from flue gas desulfurization drain with a high extraction ratio by establishing the 2nd process that makes a sediment generate positively. At the 2nd process, a suitable embodiment adjusts pH of flue gas desulfurization drain to the range of 4-9, and is characterized by whether it is the same as pH in the 2nd process in pH of flue gas desulfurization drain, and making it lower by the 1st process. By adjusting pH to this range, it is because removal of an oxidizing substance and Se is promoted.

[0029]The implementation device of this invention method comprises a reaction vessel provided with a means to add alkali, such as acid, such as chloride, or caustic alkali of sodium, and to adjust pH, and the stirring means, and a setting tank which settles the output produced in the reaction vessel. In a reaction vessel, metallic iron may only be deposited, for example, and the particulate matter of metallic iron and ferric chloride may be added, and the fluid bed may be formed into flue gas desulfurization drain. The reaction vessel of the fixed-bed type provided with the packed bed of metal and metallic compounds may be sufficient.

[Embodiment of the Invention]

[0030]With reference to an accompanying drawing, working example is given to below and an embodiment of the invention is described to it concretely and in detail. The device 10 which enforces this invention method comprises the reaction vessel 12 which introduces

flue gas desulfurization drain (simply henceforth wastewater), and is made to react to metal or metallic compounds, pH control equipment 14, and the setting tank 16. The reaction vessel 12 is provided with the following.

Acid, for example, chloride, or the alkali 18, for example, a means to add NaOH and to adjust pH of wastewater to 3-9

A means 20 to add the particulate matter of iron compounds, such as metallic iron or FeCl_2 , and FeCl_3 .

Agitator 22.

The steam coil 24 which heats the wastewater which stagnates in a tub to the temperature of the range of 50degreeC to 80 degreeC.

PH control equipment 14 is provided with alkali, for example, NaOH, or acid, for example, the means 26 and the agitator 28 which carry out chloride addition and adjust pH of wastewater to 3-7, and generates iron hydroxide. The air nozzle 30 which feeds the air for oxidation is formed, and it may be made to generate an iron oxide. The setting tank 16 is a sedimentation type setting tank in ordinary use, and is divided into the concentrate containing a sediment and treated water.

[0031]In the reaction vessel 12, the fluid bed can be formed by particulate matters', such as added metallic iron's, being under wastewater, and stirring with the agitator 22. Instead of forming the fluid bed of particulate matters, such as metallic iron, by stirring of the agitator 22, wastewater can be fed in the reaction vessel 12 by the shape of a jet, and the fluid bed of particulate matters, such as metallic iron, can also be formed using fluid stirring of wastewater. A known horizontal-type fixed-bed type reaction vessel or a vertical mold fixed-bed type reaction vessel can also be used as the reaction vessel 12. In a fixed-bed type reaction vessel, it has the fixed bed (packed bed) filled up with metallic iron as a reducing agent, and lets flue gas desulfurization drain flow there. As metallic iron, granular or massive big iron material can be used. Only what deposited metallic iron to the wastewater in an open tub may be used. It may replace with metallic iron and may be filled up with an iron compound. When hydrogen gas is emitted, inactive gas may be fed from the lower part of the fixed bed, using an open sand mold tub, and hydrogen gas may be made to accompany and discharge.

[0032]In this example, first, the device 10 mentioned above is used, and wastewater is introduced into the reaction vessel 12, and adjusting pH to 3-4, ferrous chloride of powder state is added to wastewater so that it may turn to about 50 PPM (iron weight ppm).

Thereby, ferrous chloride returns the oxidizing substance under wastewater, for example, converts a sulfur peroxide into sulfate ion. If needed, wastewater is heated with the steam coil 24 and the oxidation-reduction reaction of a ferrous metal or ferrous chloride is promoted.

[0033]Subsequently, pH control equipment 14 adjusts pH to the eight neighborhoods, iron hydroxide is generated, and, subsequently to the setting tank 16, it introduces. Iron

hydroxide is settled in the setting tank 16. It accompanies to iron hydroxide, for example, it dissociates from wastewater in the state of coprecipitation, and Se precipitates. It separates into the concentrate which contains by this the sediment containing Se, and the treated waste water whose concentration of a sediment is smaller than a concentrate. It may replace with iron hydroxide with pH control equipment 14, the iron oxide which oxidized the metal ion with air may be generated, and it may be settled by the setting tank 16. Treated waste water and a concentrate are sent out of a system via the lines 32 and 34, respectively.

[0034]

[Example]

The reaction vessel 12 mentioned above working example 1 and the same reaction vessel for an experiment were constituted, on condition of the following, it let flue gas desulfurization drain flow as raw water, the 1st shot down method was enforced, and the evaluation was performed.

1. Raw water : Flue gas desulfurization drain containing an oxidizing substance and Se
 Concentration of an oxidizing substance : 11 mg-cl/L-raw water (chlorine reduced property)
 Concentration of Se : 0.6 mg/L-raw water The amount of water flow : 0.4 L/Hr temperature :
 Operation condition of the 50 degreeC 2. this invention method Capacity of a reaction vessel : 270-cc metal : Iron grain, 60-cc fluid bed Temperature : 55-degreeC pH : 4.5[0035]
 After the suction filtration's according the processed raw water's to a millipore filter having removed the sediment and obtaining sample treatment water, when it analyzed, the concentration of Se of the concentration of the oxidizing substance was [below 0.1 mg-cl/L-treated water (chlorine reduced property)] 0.31 mg/L-treated water. The 1st shot down method shows that 48% of not less than 99% and Se of the oxidizing substance in raw water are simultaneously removable at one process so that the result of working example 1 may show. The oxidizing substance concentration and Se concentration of treated water are processed by even **** low concentration.

[0036]The experimental device of the same composition as working example 2 working example 1 was used, it let flow the same flue gas desulfurization drain as working example 1 as raw water on condition of the following, the 2nd shot down method was enforced, and the evaluation was performed.

1. Raw water : Operation condition of the same 2. this invention method as working example 1 Capacity of a reaction vessel : 270-cc metallic compounds : FeCl_2 is added by the appending rate of 70 mg-Fe/L-raw water. Temperature : 50-degreeC pH : The raw water processed 4.5 times by the suction filtration by a millipore filter. After removing the sediment and obtaining sample treatment water, when it analyzed, the concentration of Se of the concentration of the oxidizing substance was [below 0.1 mg-cl/L-treated water (chlorine reduced property)] 0.3 mg/L-treated water.

[0037]The 2nd shot down method shows that 51% of not less than 99% and Se of the oxidizing substance in raw water are simultaneously removable at one process so that the

result of working example 2 may show.

[0038]The same experimental device as the reaction vessel 12 and pH control equipment 14 which were mentioned above working example 3 was constituted, it let flow the flue gas desulfurization drain containing an oxidizing substance and Se as raw water on condition of the following, the 3rd shot down method was enforced under various pH, and the evaluation was performed.

1. Raw water : Capacity of the operation condition reaction vessel of the same 2. 1st process as working example 1 : 270-cc metal : Iron grain, fluidized bed temperature of 60 cc : 55 degreeCpH : as being shown in Table 2 -- capacity of operation condition pH control equipment of the 3. 2nd process : 240pH : as being shown in Table 2 -- extraction ratio [of 4. oxidizing substance and Se]: -- as being shown in Table 2 [Table 2]

pH		除去率 (%)	
第1工程	第2工程	酸化性物質	Se
3	5	100	64
4	5	100	73
4	8	100	82

[0039]The 3rd shot down method shows that not less than 60% of about 100% and Se of the oxidizing substance in raw water are simultaneously removable in one process so that the result of working example 3 may show. The oxidizing substance and Se of treated water are fully removed, and have become low concentration.

[0040]

[Effect of the Invention]According to the 1st shot down method, an oxidizing substance and Se are simultaneously removable by contacting the metal and flue gas desulfurization drain which were specified. According to the 2nd shot down method, an oxidizing substance and Se are simultaneously removable by contacting metallic compounds to flue gas desulfurization drain, or mixing the solution or slurry. According to the 3rd shot down method, the solution or slurry of a process and metallic compounds which contacts the compound of a low valence of metal or metal to flue gas desulfurization drain is added to the 1st process of consisting of at least one of the processes mixed to flue gas desulfurization drain, An oxidizing substance and Se are further removable with a high extraction ratio by adjusting pH of flue gas desulfurization drain, or feeding oxygen containing gas, and having the 2nd process that makes a sediment generate positively. The quantity of the metal ion in the flue gas desulfurization drain which removes an oxidizing substance and Se simultaneously efficiently in one process and to which water is returned

by waste water treatment equipment by this is reduced.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] It is the method of processing flue gas desulfurization drain discharged from a stack gas desulfurization facility from which a sulfur oxide in exhaust gas is removed, A disposal method of flue gas desulfurization drain contacting at least one kind of metal chosen from Fe, Mn, nickel, and Cu to flue gas desulfurization drain, and removing an oxidizing substance and selenium (Se) in flue gas desulfurization drain.

[Claim 2] A disposal method of the flue gas desulfurization drain according to claim 1 adjusting pH of flue gas desulfurization drain to 3.0 or more.

[Claim 3] A disposal method of the flue gas desulfurization drain according to claim 1 or 2 feeding gas containing oxygen into flue gas desulfurization drain in contact with said metal.

[Claim 4] It is the method of processing flue gas desulfurization drain discharged from a stack gas desulfurization facility from which a sulfur oxide in exhaust gas is removed, Contact at least one kind of metallic compounds chosen as flue gas desulfurization drain from a compound of a low valence of Fe, Mn, nickel, and Cu, or a solution or a slurry of said metallic compounds is mixed, A disposal method of flue gas desulfurization drain removing an oxidizing substance and selenium (Se) in flue gas desulfurization drain.

[Claim 5] A disposal method of the flue gas desulfurization drain according to claim 4 adjusting pH of flue gas desulfurization drain to 3.0 or more.

[Claim 6] A disposal method of the flue gas desulfurization drain according to claim 5 feeding gas containing oxygen into flue gas desulfurization drain with which a solution or slurry of flue gas desulfurization drain in contact with said metallic compounds or said metallic compounds was mixed.

[Claim 7] A disposal method of flue gas desulfurization drain which is provided with the following and characterized by removing an oxidizing substance and selenium (Se) in flue gas desulfurization drain.

It is the method of processing flue gas desulfurization drain discharged from a stack gas desulfurization facility from which a sulfur oxide in exhaust gas is removed, Fe, Mn, The 1st process of consisting of at least one of the processes of mixing a solution or slurry of a

process which contacts at least one kind of metal or one kind of metallic compounds chosen from a group which consists of a compound of a low valence of metal of nickel and Cu, and those metal to flue gas desulfurization drain, and said metallic compounds to flue gas desulfurization drain.

The 2nd process that adjusts pH of flue gas desulfurization drain, or feeds oxygen containing gas, and makes a sediment generate.

[Claim 8]A disposal method of the flue gas desulfurization drain according to claim 7 which adjusts pH of flue gas desulfurization drain to the range of 4-9 at the 2nd process, and is characterized by whether it is the same as pH in the 2nd process in pH of flue gas desulfurization drain, and making it lower at the 1st process.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-47790

(43) 公開日 平成9年(1997)2月18日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 2 F 9/00	5 0 3		C 0 2 F 9/00	5 0 3 C
	5 0 2			5 0 2 H
1/58			1/58	J

審査請求 未請求 請求項の数8 F D (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平7-219765	(71) 出願人	000003285 千代田化工建設株式会社 神奈川県横浜市鶴見区鶴見中央2丁目12番1号
(22) 出願日	平成7年(1995)8月4日	(72) 発明者	川村 和茂 横浜市鶴見区鶴見中央2丁目12番1号 千代田化工建設株式会社内
		(72) 発明者	石毛 明人 横浜市鶴見区鶴見中央2丁目12番1号 千代田化工建設株式会社内
		(72) 発明者	武田 大 横浜市鶴見区鶴見中央2丁目12番1号 千代田化工建設株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 大澤 斌 (外2名)

(54) 【発明の名称】 排煙脱硫排水の処理方法

(57) 【要約】

【課題】 一つのプロセスで排煙脱硫排水から酸化性物質とセレン (S e) の双方を除去できる方法を提供する。

【解決手段】 本発明方法は、排ガス中の硫黄酸化物を除去する排煙脱硫装置から排出される排煙脱硫排水を一つのプロセスで処理して、排煙脱硫排水から酸化性物質とセレン (S e) の双方を除去する方法であって、F e、M n、N i 及びC u から選ばれた少なくとも1種類の金属を排煙脱硫排水に接触させることにより、排煙脱硫排水中の酸化性物質及びセレン (S e) を除去する。また、別の方法は、排煙脱硫排水にF e、M n、N i 及びC u の低価数の化合物から選ばれた少なくとも1種類の金属化合物を接触させるか、若しくは金属化合物の溶液又はスラリーを混合して、排煙脱硫排水中の酸化性物質及びセレン (S e) を除去する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 排ガス中の硫黄酸化物を除去する排煙脱硫装置から排出される排煙脱硫排水を処理する方法であって、

Fe、Mn、Ni及びCuから選ばれた少なくとも1種類の金属を排煙脱硫排水に接触させ、排煙脱硫排水中の酸化性物質及びセレン（Se）を除去することを特徴とする排煙脱硫排水の処理方法。

【請求項2】 排煙脱硫排水のpHを3.0以上に調整することを特徴とする請求項1に記載の排煙脱硫排水の処理方法。

【請求項3】 前記金属と接触している排煙脱硫排水中に酸素含有気体を送入することを特徴とする請求項1又は2に記載の排煙脱硫排水の処理方法。

【請求項4】 排ガス中の硫黄酸化物を除去する排煙脱硫装置から排出される排煙脱硫排水を処理する方法であって、

排煙脱硫排水にFe、Mn、Ni及びCuの低価数の化合物から選ばれた少なくとも1種類の金属化合物を接触させるか、若しくは前記金属化合物の溶液又はスラリーを混合して、排煙脱硫排水中の酸化性物質及びセレン（Se）を除去することを特徴とする排煙脱硫排水の処理方法。

【請求項5】 排煙脱硫排水のpHを3.0以上に調整することを特徴とする請求項4に記載の排煙脱硫排水の処理方法。

【請求項6】 前記金属化合物と接触している排煙脱硫排水、若しくは前記金属化合物の溶液又はスラリーが混合された排煙脱硫排水に酸素含有気体を送入することを特徴とする請求項5に記載の排煙脱硫排水の処理方法。

【請求項7】 排ガス中の硫黄酸化物を除去する排煙脱硫装置から排出される排煙脱硫排水を処理する方法であって、

Fe、Mn、Ni及びCuの金属並びにそれらの金属の低価数の化合物からなる群から選ばれた少なくとも1種類の金属又は1種類の金属化合物を排煙脱硫排水に接触させる工程及び前記金属化合物の溶液又はスラリーを排煙脱硫排水に混合する工程の少なくとも一つからなる第1工程と、

排煙脱硫排水のpHを調整し、又は酸素含有ガスを送入して沈殿物を生成させる第2工程とを備え、排煙脱硫排水中の酸化性物質及びセレン（Se）を除去することを特徴とする排煙脱硫排水の処理方法。

【請求項8】 第2工程では排煙脱硫排水のpHを4～9の範囲に調整し、第1工程では排煙脱硫排水のpHを第2工程でのpHと同じか又はより低くすることを特徴とする請求項7に記載の排煙脱硫排水の処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、排煙脱硫排水の処

理方法に関し、更に詳細には排煙脱硫排水から酸化性物質及びセレン（Se）を同時に効率良く除去する排煙脱硫排水の処理方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 排ガスから亜硫酸ガス等の硫黄酸化物を除去するために、排ガスと吸収液とを気液接触させ、硫黄酸化物を除去する湿式排煙脱硫法が多用されている。湿式排煙脱硫方法は、大別すると、ジェットバブリング反応槽等の反応槽を設け、反応槽に収容した吸収液中に排ガスを導入して気液接触させる方式と、スプレー式吸収塔を設け、吸収塔に導入される排ガス中に吸収液をスプレーして気液接触させる方式とがある。その他、充填塔を用いて気液接触させる方法もある。従来の湿式排煙脱硫方法では、反応槽又は吸収塔（以下、反応槽等と言う）の上流に除塵塔を設け、反応槽等に導入する前に除塵塔で排ガスと冷却液とを接触させて予め排ガスの冷却及び除塵を行う2塔式が採用されていたが、近年の反応槽等の性能の向上の結果、除塵塔を省略した、一塔式のいわゆるスート混合型排煙脱硫装置も多用されている。また、従来の湿式排煙脱硫方法では、反応槽等の後段に酸化塔を設け、そこで酸化処理を行っていたが、現在では、酸化を反応槽等で行う方式が一般的である。

【0003】 使用される吸収液は、硫黄酸化物を固定化する吸収剤を水に溶解及び／又は懸濁させた液で、一般にはカルシウム化合物系の吸収剤、例えば石灰石を水に溶解及び／又は懸濁させたスラリー状水溶液を使用する。排ガス中の硫黄酸化物は、ジェットバブリング反応槽等の反応槽に収容された吸収液或いはスプレー式吸収塔内でスプレーされた吸収液と気液接触して吸収液に化学吸収及び／又は物理吸収され、水、酸素及び石灰石と反応し、石膏となって排ガスから除去される。生じた石膏は、粒子となって晶析し、吸収液中に浮遊する。

【0004】 晶析した石膏を濃厚に含有するスラリーは、石膏分離装置に送液され、そこで石膏が分離される。図3は、従来の石膏分離装置1の模式的フローシートである。従来の石膏分離装置1では、図3に示すように、反応槽等2の底部から排出ポンプ4により排出され、固液分離装置又は石膏脱水機6に送液され、そこで石膏がスラリーから分離される。次いで、母液の一部は、石灰石粉末が添加された後、吸収剤スラリーとして反応槽等2に戻されて再び排ガスと気液接触し、母液の一部は、排煙脱硫排水として排水処理装置8へ送られ、浄化処理された後、河川等に放流される。浄化処理する排水処理装置8は、処理排水を河川等に放流できる程度に排煙脱硫排水を浄化する装置を言う。排水処理装置は、湿式排煙脱硫装置に付属した装置である場合もあるし、また公共の排水処理装置である場合もある。

【0005】 ところで、最近、湿式排煙脱硫装置から送液される排煙脱硫排水に吸着処理及び／又は生物学的処理を施して所定の水質に排煙脱硫排水を処理する排水処

理装置において、その性能の劣化が予想以上に速くしかも急激に進行することが問題にされており、その原因が湿式排煙脱硫装置から送液される排煙脱硫排水の水質にあることが判った。ここで、吸着処理とは、吸着剤による吸着のみならず、イオン交換樹脂によるイオン交換処理をも含む概念であり、生物学的処理とは、硝化菌、脱窒素菌等を使用して生物学的に排水処理することである。その問題とは、例えば排煙脱硫排水の脱窒素工程で利用されている硝化菌及び脱窒素菌の成長が阻害され、そのために排水処理装置から放流される処理水の窒素量が增大していることであり、また排煙脱硫排水中のCO₂Dを吸着させる吸着剤として使用されている有機物吸着樹脂の劣化が予想外に速いことである。さらに、ホウ素、フッ素を除去する樹脂についても同様の現象が起こる。

【0006】本発明者らは、前述した排水処理装置の性能低下について研究した結果、湿式排煙脱硫装置から排出される排煙脱硫排水に含まれている酸化性物質の濃度が高いことに主としてその原因があることを突き止めた。ここで、酸化性物質とは、排煙脱硫排水に含まれている酸化能を有する物質を意味し、その中には硫黄過酸化物、例えばS₂O₈²⁻も含まれている。酸化性物質は、JIS K0102 工業排水試験方法のジエチル-P-フェニレンジアミン比色法において発色時間を長くしたこと以外それに準じて操作し、安定した発色状態になった時の比色による塩素換算値で定量できる成分である。以下、この方法をDPD法と言う。また、例えばイオンクロマトグラフィを使用することにより、酸化性物質のうち硫黄過酸化物のみを定量することもできる。

【0007】また、排煙脱硫排水中には、微量のセレン（以下、Seと元素記号で呼ぶ）が含まれている。それは、排ガス中に含まれていた微量のセレン化合物が湿式排煙脱硫装置で吸収液と気液接触して吸収液に懸濁し、またその一部は、セレン酸、亜セレン酸などのSe化合物として吸収液に溶解し、それが排煙脱硫排水に含まれて流出したものである。環境問題の関心の高まりと共に、Seの流出を確実に防止することが要請され、Seの排出基準が設定され、今後も厳しいものになると予想される。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】ところで、排煙脱硫排水から酸化性物質を除去する方法及び排煙脱硫排水からSeを除去する方法は、従来からそれぞれ開発され、かつ提案されている。しかし、従来の方法は、それぞれ個別に排煙脱硫排水を処理して酸化性物質又はSeを除去する方法である。そのために、従来の方法を適用して排煙脱硫排水から酸化性物質及びSeの双方を除去しようとすると、処理プロセスが複雑になり、操作が煩雑になると共に設備費及び運転費が高むと言う問題があった。

【0009】そこで、本発明の目的は、一つのプロセス

で排煙脱硫排水から酸化性物質とセレン（Se）の双方を除去できる方法を提供することである。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、排煙脱硫排水の処理方法を開発するための種々の実験の過程で、次に示す実験例1で説明するように、特定の条件の下で酸化性物質とSeとを合わせて除去できることを見出し、本発明方法を完成するに到った。尚、本明細書では、排煙脱硫排水とは、湿式又は乾式、スート混合式、スート分離式又は同時酸化方式にかかわらず、排煙脱硫装置より排出されて排水処理装置（排水処理装置は、湿式排煙脱硫装置の一部として設けられている装置でも良く、また湿式排煙脱硫装置とは独立して設けられている装置でも良い。）に送水され、そこで処理される排水を言う。更に言えば、排煙脱硫排水は、排煙脱硫装置より排出される排水の全てを含む概念で、例えば、吸収液と同一組成の排水、即ち石灰石等の亜硫酸ガス脱硫剤及び石膏等の亜硫酸ガスを固定した生成物を含む吸収液を排出した排水、その吸収液を固液分離した後の母液、更には除塵塔から排出された排水、その排水を固液分離した後の母液、また定期的に排水される定期点検時の排水や各種洗浄水も含む概念である。従って、排煙脱硫排水は、亜硫酸、脱硫助剤を含むこともある。

【0011】実験例1

2~3mm径の球状の純度99%の鉄を重量440g用意し、嵩容積100ccの固定床の形態で充填して実験用反応槽を作製した。石灰石を吸収剤として使用したスート混合型湿式排煙脱硫装置でもって石灰炭排ガスを処理して得た排煙脱硫排水を原水として実験用反応槽に通水することにした。原水の酸化性物質濃度及びSe濃度は、原水採取時期の湿式排煙脱硫装置の運転条件によって異なり、本実験に使用した原水の酸化性物質濃度は15~18mg-cl/L（原水（塩素換算値）、Se濃度は0.6mg/Lであった。また、原水のpH及び温度は、それぞれ3.5及び50°Cであった。次いで、図1に示す所定の空塔速度（SV（1/h））で原水を反応槽に通水した。定常状態になったところで、反応槽出口の処理水中の酸化性物質濃度及びSe濃度を測定し、酸化性物質及びSeの除去率をそれぞれ算出した。続いて、種々の空塔速度で実験用反応槽に通水し、同じように酸化性物質及びSeの除去率を算出し、その結果を図1に示した。なお、Seの除去率は排煙脱硫装置の運転条件によって変動することが確認された。

【0012】実験例2

実験例1と同じ実験用反応槽と原水を使用し、SVを6〔1/Hr〕に設定し、原水のpHを種々に調整して、実験を行い、表1の結果を得た。

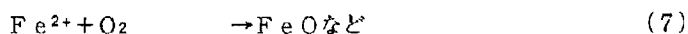
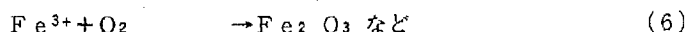
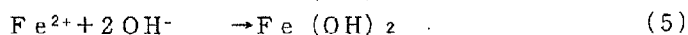
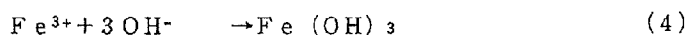
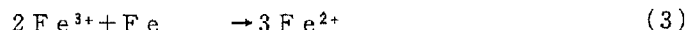
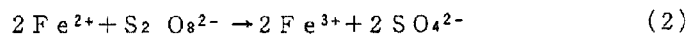
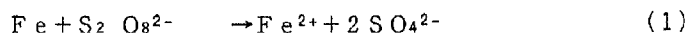
【表1】

pH	除去率 (%)	
	酸化性物質	Se
2	100	43
5	100	54
8	94	53

【0013】実験例1の結果から、40 [1/Hr] 以下の空塔速度で、酸化性物質及びSeの除去率がそれぞれ約100%及び35%以上になり、また、実験例2の結果からpHの広い範囲で酸化性物質及びSeの高い除去率を得ることができることが確認できた。

【0014】鉄に代えて、Mn、Ni及びCuの金属を使用し、実験例1と同じ原水について酸化性物質とSeの除去実験を行ったところ、実験例1及び2と同じような結果を得た。

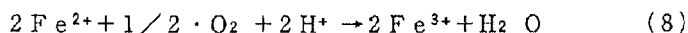
【0015】上記知見に基づき、本発明の目的を達成す*



【0018】Seは、以上の反応式(4)から(7)に従って生じる鉄化合物からなる沈殿物に随伴して沈殿し、例えば鉄化合物からなる沈殿物との共沈状態で沈殿し、排煙脱硫排水から除去される。

【0019】pH3.0以下の領域では、反応機構は明確ではないが、Feは $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ (酸化性物質)と反応して酸化性物質を還元し、かつFeは水素を発生しつつ酸化され不溶性の鉄酸化物などに転化し、沈殿すると考えられる。Seは、その時に生じる鉄酸化物等の鉄化合物からなる沈殿物に随伴して沈殿し、例えば鉄化合物からなる沈殿物との共沈状態で沈殿し、排煙脱硫排水から除去されると推定される。

【0020】Seを除去する場合、好適には、排煙脱硫排水のpHを3から10に調整する。それは、pHが10以上では、式(5)による沈殿物生成に伴うSe除去※



酸素含有気体の導入方法として、バブリング方式、スプレー方式等の通常の気液接触方法を採用できる。その際、排煙脱硫排水の酸化還元状態により酸素含有気体の導入量を調整することが望ましく、例えば排煙脱硫排水

＊るために、本発明に係る排煙脱硫排水の処理方法(以下、第1発明方法と言う)は、排ガス中の硫黄酸化物を除去する排煙脱硫装置から排出される排煙脱硫排水を処理する方法であって、Fe、Mn、Ni及びCuから選ばれた少なくとも1種類の金属を排煙脱硫排水に接触させ、排煙脱硫排水中の酸化性物質及びセレン(Se)を除去することを特徴としている。

【0016】実験例1及び実験例2から、ペルオキシニ硫酸($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$)を例にして、鉄(Fe)による酸化性物質とSeの除去のメカニズムを説明する。尚、実際的には、酸化性物質の主成分は、ペルオキシニ硫酸などの硫黄過酸化物である。以下の反応式に示す反応が並列で同時に進行することにより、 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ が硫酸イオンに還元されて消滅し、Seは鉄金属から生成した鉄化合物からなる沈殿物に随伴して沈殿し、例えば共沈の形態で沈殿し、これによって原水中から除去される。また、鉄金属の酸化還元反応により、原水のSeが共沈現象等より沈殿し易いSeの形態、例えば亜セレン酸に転化することにより、Seの除去率が向上している。pH3.0以上の領域では、Feは、主として、次式(1)から(7)に従って、酸化性物質を還元しつつ不溶性の鉄水酸化物又は鉄酸化物などに転化し、沈殿する。

【0017】

※効果が式(4)による効果より小さく、pHが高いほど、式(5)の寄与が式(4)より大きくなり、Seの除去効果は大幅に低下するからである。また、 Fe^{3+} 、Seの水和状態などにより凝集、共沈効果が低下するので、Seの除去率は低下する傾向にある。以上のことから、酸化性物質とSeとを除去する際に、Feを選択した場合には、排煙脱硫排水のpHを3.0以上が望ましく、更に望ましくは3.0～10の範囲である。pHの調整は、Feに接触させている過程で行っても良く、またその過程の前で行っても良い。

【0021】また、鉄と接触している排煙脱硫排水中に酸素含有気体、例えば空気を送入することにより、次の反応式(8)及び反応式(3)、(6)、(7)に示すような反応によって、鉄化合物の生成、沈殿を促進し、それによってSeの除去率を向上させることができる。

【0022】その他の金属、例えばMn、Cu、Ni等の金属でも、Feと同様な反応により、酸化性物質の酸

化還元反応が進行する。例えば、Mnを例にとると、
 $Mn + S_2 O_8^{2-} \rightarrow Mn^{2+} + 2 SO_4^{2-}$
 $Mn^{2+} + S_2 O_8^{2-} \rightarrow Mn^{4+} + 2 SO_4^{2-}$
 Cuでは、 $Cu^+ \rightarrow Cu^{2+} \rightarrow Cu^{3+}$
 となって、 Cu^{3+} は不安定であるが、Cu、 Cu^+ 及び
 Cu^{2+} が還元剤として使用でき、
 また、Niでは、 $Ni^+ \rightarrow Ni^{2+} \rightarrow Ni^{3+} \rightarrow Ni^{4+}$
 となって、Ni、 Ni^+ 、 Ni^{2+} 及び Ni^{3+} が還元剤と
 して使用できる。

【0023】実験例3

更に、低価数の鉄化合物、即ち塩化第1鉄を使用し実験
 例1と同様にして酸化性物質とSeの除去実験を行い、
 図1に示す結果と同様な結果を得た。

【0024】上記知見に基づいて、本発明に係る別の排
 煙脱硫排水の処理方法（以下、第2発明方法と言う）
 は、排ガス中の硫酸酸化物を除去する排煙脱硫装置から
 排出される排煙脱硫排水を処理する方法であって、排煙
 脱硫排水にFe、Mn、Ni及びCuの低価数の化合物
 から選ばれた少なくとも1種類の金属化合物を接触させ
 るか、若しくは前記金属化合物の溶液又はスラリーを混
 合して、排煙脱硫排水中の酸化性物質及びセレン（S
 e）を除去することを特徴としている。

【0025】排煙脱硫排水のpHは、金属の場合と同様
 に、3.0以上が望ましく、更に望ましくは3.0～1
 0の範囲である。pHの調整は、排煙脱硫排水が金属化
 合物に接触する過程で又は金属化合物の溶液、スラリー
 を混合する過程で行っても良く、その過程の前で行って
 も良い。Seの除去のためには、Se濃度の2倍から10
 00倍の範囲の規定モル濃度になるように低価数の金属
 化合物を排煙脱硫排水に添加する。一方、酸化性物質の
 除去のためには、酸化性物質濃度の1倍から100倍の範
 囲の規定モル濃度になるように低価数の金属化合物を排
 煙脱硫排水に添加する。従って、実際には、酸化性物質
 及びSeの双方を除去できるモル濃度になるように過剰
 量の低価数の金属化合物を排煙脱硫排水に添加する。

【0026】本明細書で低価数の金属化合物とは、酸化
 されて価数の高い金属化合物に転化する金属化合物を言
 う。鉄化合物を例にすると、塩化第2鉄（ $FeCl_2$ ）
 は低価数の金属化合物である。また、Fe、Mn、Ni
 及びCuの金属の低価数の化合物の例は、 Fe^{2+} 、Mn
 $^{2+}$ 、 Ni^+ 、 Ni^{2+} 、 Ni^{3+} 、 Cu^+ 、 Cu^{2+} のそれぞ
 れの酸化物、水酸化物、塩化物、硫酸塩、炭酸塩、硫酸
 塩などである。

【0027】本発明に係る排煙脱硫排水の処理方法（以
 下、第3発明方法）は、排ガス中の硫酸酸化物を除去す
 る排煙脱硫装置から排出される排煙脱硫排水を処理する
 方法であって、Fe、Mn、Ni及びCuの金属並びに
 それらの金属の低価数の化合物からなる群から選ばれた
 少なくとも1種類の金属又は1種類の金属化合物を排煙
 脱硫排水に接触させる工程及び前記金属化合物の溶液又

はスラリーを排煙脱硫排水に混合する工程の少なくとも一
 つからなる第1工程と、排煙脱硫排水のpHを調整し、
 又は酸素含有ガスを送入して沈殿物を生成させる第2工
 程とを備え、排煙脱硫排水中の酸化性物質及びセレン
 （Se）を除去することを特徴としている。

【0028】本発明方法では、積極的に沈殿物を生成さ
 せる第2工程を設けることにより、酸化性物質に加えて
 特にSeを高除去率にて排煙脱硫排水から除去できる。
 好適な実施態様は、第2工程では排煙脱硫排水のpHを
 4～9の範囲に調整し、第1工程では排煙脱硫排水のp
 Hを第2工程でのpHと同じか又はより低くすることを
 特徴としている。pHをこの範囲に調整することによ
 り、酸化性物質及びSeの除去が促進されるからであ
 る。

【0029】本発明方法の実施装置は、塩酸等の酸、又
 は苛性ソーダ等のアルカリを添加してpHを調整する手
 段と攪拌手段とを備えた反応槽と反応槽で生じた生成物
 を沈殿させる沈殿槽とから構成される。反応槽内に、例
 えば金属鉄を単に沈積させても良く、また金属鉄、塩化
 鉄の粉粒体を添加して排煙脱硫排水中に流動層を形成し
 ても良い。また、金属及び金属化合物の充填層を備えた
 固定床式の反応槽でも良い。

【発明の実施の形態】

【0030】以下に、添付図面を参照し、実施例を挙げ
 て本発明の実施の形態を具体的かつ詳細に説明する。本
 発明方法を実施する装置10は、排煙脱硫排水（以下、
 簡単に排水と言う）を導入して金属又は金属化合物と反
 応させる反応槽12と、pH調整槽14と、沈殿槽16
 とから構成されている。反応槽12は、酸、例えば塩
 酸、又はアルカリ、例えばNaOHを添加して排水のp
 Hを3～9に調整する手段18と、金属鉄、又は $FeCl_2$ 、 $FeCl_3$ 等の鉄化合物の粉粒体を添加する手段
 20と、攪拌機22と、槽に滞留する排水を50℃か
 ら80℃の範囲の温度に加熱するスチームコイル24
 とを備えている。pH調整槽14は、アルカリ、例えば
 NaOH、又は酸、例えば塩酸添加して排水のpHを3
 ～7に調整する手段26と攪拌機28とを備えて、鉄の
 水酸化物を生成する。また、酸化用空気を送入する空気
 ノズル30を設けて、鉄の酸化物を生成するようにして
 も良い。沈殿槽16は、常用の沈降分離型の沈殿槽で、
 沈殿物を含む濃縮液と、処理水とに分離する。

【0031】反応槽12では、添加された金属鉄等の粉
 粒体を排水中で攪拌機22で攪拌することにより、流動
 層を形成することができる。攪拌機22の攪拌により金
 属鉄等の粉粒体の流動層を形成する代わりに、排水を噴
 流状で反応槽12内に送入し、排水の流体攪拌を利用し
 て金属鉄等の粉粒体の流動層を形成することもできる。
 また、反応槽12として、既知の横型固定床式反応槽又
 は縦型固定床式反応槽を使用することもできる。固定床
 式反応槽では、還元剤として金属鉄を充填した固定床

(充填層)を備え、そこに排煙脱硫排水を通水する。金属鉄として、大きな粒状又は塊状の鉄材を使用できる。また、開放槽内の排水に金属鉄を沈積させただけのものでも良い。金属鉄に代えて鉄化合物を充填しても良い。また、水素ガスが発生する場合には、開放型槽を使用するか、また固定床の下部から不活性ガスを送入して水素ガスを同伴して排出させても良い。

【0032】本実施例では、上述した装置10を使用して、まず、排水を反応槽12に導入して、pHを3~4に調整しつつ粉体状の塩化第1鉄を約50PPM (鉄重量ppm)に成るように排水に添加する。これにより、塩化第1鉄は排水中の酸化性物質を還元して、例えば硫黄過酸化物を硫酸イオンに転化する。必要に応じて、スチームコイル24により排水を加熱し、鉄金属又は塩化第1鉄の酸化還元反応を促進する。

【0033】次いで、pH調整槽14で8付近にpHを*

1. 原水 : 酸化性物質及びSeを含む排煙脱硫排水
- 酸化性物質の濃度 : 11mg-cl/L-原水 (塩素換算値)
- Seの濃度 : 0.6mg/L-原水
- 通水量 : 0.4L/Hr
- 温度 : 50°C
2. 本発明方法の実施条件
- 反応槽の容量 : 270cc
- 金属 : 鉄粒、60ccの流動床
- 温度 : 55°C
- pH : 4.5

【0035】処理した原水をミリポアフィルタによる吸引濾過により沈殿物を除去して試料処理水を得た後、分析したところ、酸化性物質の濃度は0.1mg-cl/L-処理水 (塩素換算値) 以下、Seの濃度は、0.31mg/L-処理水であった。実施例1の結果から判るように、第1発明方法は、原水中の酸化性物質の99%以上及びSeの48%を一つの工程で同時に除去できることを示し※

1. 原水 : 実施例1と同じ
2. 本発明方法の実施条件
- 反応槽の容量 : 270cc
- 金属化合物 : FeCl₂を70mg-Fe/L-原水の添加率で添加
- 温度 : 50°C
- pH : 4.5

処理した原水をミリポアフィルタによる吸引濾過により沈殿物を除去して試料処理水を得た後、分析したところ、酸化性物質の濃度は0.1mg-cl/L-処理水 (塩素換算値) 以下、Seの濃度は、0.3mg/L-処理水であった。

【0037】実施例2の結果から判るように、第2発明方法は、原水中の酸化性物質の99%以上及びSeの51%を一つの工程で同時に除去できることを示している。

【0038】実施例3

上述した反応槽12及びpH調整槽14と同様な実験装

*調整して鉄水酸化物を生成し、次いで沈殿槽16に導入する。沈殿槽16では、鉄水酸化物を沈殿させる。Seは鉄水酸化物に随伴して、例えば共沈状態で排水から分離して沈殿する。これにより、Seを含む沈殿物を含有する濃縮液と沈殿物の濃度が濃縮液より小さい処理排水とに分離する。pH調整槽14で鉄水酸化物に代えて、空気により金属イオンを酸化した鉄酸化物を生成し、それを沈殿槽16で沈殿させても良い。処理排水及び濃縮液はそれぞれライン32、34を経由して系外に送出される。

【0034】

【実施例】

実施例1

上述した反応槽12と同様な実験用反応槽を構成し、以下の条件で、排煙脱硫排水を原水として通水し、第1発明方法を実施し、その評価を行った。

※ている。また、処理水の酸化性物質濃度及びSe濃度は極く低濃度にまで処理されている。

【0036】実施例2

実施例1と同じ構成の実験装置を使用して、以下の条件で、実施例1と同じ排煙脱硫排水を原水として通水し、第2発明方法を実施し、その評価を行った。

置を構成し、以下の条件で、酸化性物質及びSeを含む排煙脱硫排水を原水として通水し、種々のpHの下で第3発明方法を実施し、その評価を行った。

1. 原水 : 実施例1と同じ
2. 第1工程の実施条件
- 反応槽の容量 : 270cc
- 金属 : 鉄粒、60ccの流動床
- 温度 : 55°C
- pH : 表2に示す通り
3. 第2工程の実施条件
- pH調整槽の容量 : 240

pH

：表2に示す通り

4. 酸化性物質及びSeの除去率：表2に示す通り

【表2】

pH		除去率(%)	
第1工程	第2工程	酸化性物質	Se
3	5	100	64
4	5	100	73
4	8	100	82

【0039】実施例3の結果から判るように、第3発明方法は、原水中の酸化性物質の約100%及びSeの60%以上を一つのプロセスで同時に除去できることを示している。また、処理水の酸化性物質及びSeは、十分に除去され、低濃度になっている。

【0040】

【発明の効果】第1発明方法によれば、特定した金属と排煙脱硫排水とを接触させることにより、酸化性物質とSeとを同時に除去することができる。また、第2発明方法によれば、排煙脱硫排水に金属化合物を接触させ、若しくはその溶液又はスラリーを混合することにより、酸化性物質とSeとを同時に除去できる。更に、第3発明方法によれば、金属又は金属の低価数の化合物を排煙脱硫排水に接触させる工程及び金属化合物の溶液又はスラリーを排煙脱硫排水に混合する工程の少なくとも一つからなる第1工程に加えて、排煙脱硫排水のpHを調整し、

又は酸素含有ガスを送入して、積極的に沈殿物を生成させる第2工程を備えることにより、酸化性物質及びSeを更に高除去率で除去することができる。これにより、一つのプロセスで酸化性物質とSeとを効率良く同時に除去し、かつ排水処理装置に送水される排煙脱硫排水中の金属イオンの量を低減させている。

【図面の簡単な説明】

【図1】還元剤として金属鉄を使用した実験例1で得た空塔速度と酸化性物質除去率との関係を示すグラフである。

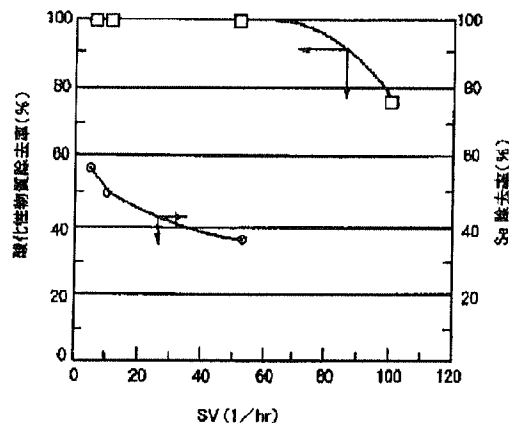
【図2】本発明方法を実施する装置の概略フローシートである。

【図3】従来の石膏分離装置のフローシートである。

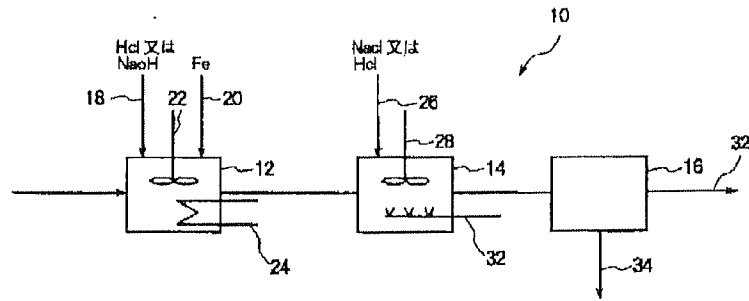
【符号の説明】

- 1 石膏分離装置
- 2 反応槽
- 4 排出ポンプ
- 6 固液分離装置又は石膏脱水機
- 8 排水処理装置
- 10 本発明方法を実施する装置
- 12 反応槽
- 14 pH調整槽
- 16 沈殿槽
- 18 pH調整手段
- 20 金属添加手段
- 22 攪拌機
- 24 スチームコイル
- 26 pH調整手段
- 28 攪拌機
- 30 空気ノズル
- 32、34 ライン

【図1】



【図2】



【図3】

